

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-033225

(43)Date of publication of application : 20.02.1985

(51)Int.Cl.

C03B 37/018
C03C 17/02
// G02B 6/00

(21)Application number : 58-140223

(71)Applicant : DAINICHI NIPPON CABLES LTD

(22)Date of filing : 30.07.1983

(72)Inventor : OMAE TOSHIKAZU
KIKUKAWA YOSHINORI

(54) PREPARATION OF BASE MATERIAL FOR OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a base material for optical fiber having low OH ion content by inserting a quartz glass rod into a specified quartz glass tube after removing the surface layer of said quartz glass rod with HF soln., and modifying the parts of the rod and the tube to be bonded by fusion, by heating to unite the rod and the tube to form one body.

CONSTITUTION: A quartz glass rod prepd. by the vapor epitaxial deposition process is drawn to 0.25W0.5 times diameter, and is treated with HF soln. having 20W30wt% concn. to remove the surface layer of the glass rod by 50W100 μ m. The rod is inserted into a quartz glass tube having a layer of quartz glass contg. dopant on its inside wall deposited to the inside wall by chemical vapor deposition process, and inert gas such as rare gas is fed to the space between the tube and the rod. The external peripheral surface of the tube is heated uniformly at 1,200W1,400° C to modify the parts of the rod and the tube to be bonded by fusion. Then, the tube is heated at 1,900W2,300° C to fuse the tube and the rod and thus form one body. The base material for the optical fiber is prepd. in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(J.P.)
 ⑪ 公開特許公報(A)

⑫ 特許出願公開
 昭60-33225

⑬ Int.Cl.⁴
 C 03 B 37/018
 C 03 C 17/02
 G 02 B 6/00

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)2月20日

6602-4G

8017-4G

7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバ母材の製造法

⑯ 特 願 昭58-140223

⑰ 出 願 昭58(1983)7月30日

⑱ 発 明 者 御 前 俊 和

伊丹市池尻4丁目3番地 大日本電線株式会社伊丹工場
内

⑲ 発 明 者 菊 川 良 宣

伊丹市池尻4丁目3番地 大日本電線株式会社伊丹工場
内

⑳ 出 願 人 大日本電線株式会社

尼崎市東向島西之町8番地

㉑ 代 理 人 弁理士 藤 本 勉

明 細 書

1 発明の名称

光ファイバ母材の製造法

2 特許請求の範囲

1 気相軸付け方式で作製した石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理してその表面を除去する第1工程、得られた処理ロッドを、内付け化学的気相成長方式で形成したドーパント含有石英ガラス層を内壁に有する石英系ガラスチューブ内に装てんし、当該ロッドとチューブとの間に形成された空間に不活性ガスを供給しつつ加熱して当該ロッドとチューブの融着層部を活性化処理する第2工程、及び活性化された当該ロッドとチューブとを加熱下に融着一体化する第3工程からなる光ファイバ母材の製造法。

2 石英系ガラスロッドが、気相軸付け方式で作製したのら0.25～0.5倍径に延伸したものである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 不活性ガスが、酸素ガス又は希ガスである

特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 発明の具体的な説明

1 技術分野

本発明は、フッ酸溶液でロッドの表面を除去すること及びロッドとチューブの融着層部を活性化処理することとを特徴とする、ロッド・イン・チューブ法に属する光ファイバ母材の製造法に關し、OHイオン含有率の少ない母材を提供するものである。

2 背景技術

石英系光ファイバにおいて、波長1.3μm帯の光を送信する場合OHイオン含有率が問題となる。殊に光の波長内伝送路となるコア部は、吸収損失を少なくするためOHイオン含有率の低いことが強く要請される。一方、光ファイバ全体としては、気泡、異物等による放射損失や散乱損失の少ないことも必要と条件である。

従来、チューブ内にロッドを装てんし加熱下に両者を融着一体化せしめて光ファイバ母材を製造するロッド・イン・チューブ(RIT)法が知られている(特公昭41-第11071号公報)。

特開昭60-33225(2)

の力では、製造効率、歩留り、得られる膜の寸法精度、コテ部の低偏心性などの点ですぐれてい
るが、気泡や異物をその界面に埋め込ませやす
い欠点を有している。他方、石英ガラス棒の軸方
向にガラス形成酸化剤を順次堆積させ、これ
を酸水溶液などによつて加熱し、焼結させ
て透明ガラス棒とする気相軸付け(VAD: Vapor
Phase Axial Deposition)方式も知られている(特
公昭54-第35217号公報)。しかし、得
られた透明ガラス棒は、OHイオン含有率の点で十
分に満足できるものでない。

Ⅲ 発明の要旨

本発明者は、上記したRT法及びVAD方式
で得たガラス棒の欠点を克服し、界面欠陥がなく、
かつ、OHイオン含有率の少ない光ファイバ母材
を得るために鋭意研究を重ねた結果、その目的を
達成しうる方法を見出し、本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、気相軸付け方式で作製し
た石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理してそ
の表面を除く第1工程、得られた処理ロッドを、

内付け化学的気相成長方式で形成したドーパント
含有石英ガラス層を内壁に有する石英系ガラスホ
ューブ内に装てんし、当該ロッドとホューブとの
間に形成された空隙に不活性ガスを供給しつつ加
熱して当該ロッドとホューブの被覆層を変性処
理する第2工程及び変性された当該ロッドとホ
ューブとを加熱下に酸解一体化する第3工程からな
る光ファイバ母材の製造法を提供するものである。

従来、ホューブ内に装てんする石英系ガラスロ
ッドをその装てん前にフッ酸溶液で処理すること
及びロッドとホューブの被覆層を変性処理する
ことは知られていた(特開昭55-第90434
号公報)。

しかし、そのフッ酸溶液による処理は、ロッド
に付着する汚れを取るためにロッドの表面を洗浄
することを目的とするものであつた。すなわち、
ロッドの表面を酸除くための処理ではなかつた。
むしろ、内部への浸入力が強いフッ化水素ガスで
ロッドを処理したときには、仮長3μm程度の光に
対する透過度の低下する場合が多々あり、したが

つて、フッ酸溶液による処理の場合にも、内部に
まで及ぶ処理は好ましくないと考えられていた。

また、上記の公報において提案されているロ
ッドとホューブの変性処理は、酸蒸気とともに特
殊な処理剤を用いるものである。そこでは、むしろ、
当該処理剤を併用しない酸蒸気のみによる
処理は、好結果が得られないとして排斥されてい
る。

本発明は、これらの従来の好ましくないとされて
いた技術を組合せて適用したものであり、その結
果、予想外の効果を実現したものである。

Ⅳ 発明の概要

(第1工程)

本発明の第1工程は、気相軸付け方式で作製し
た石英系ガラスロッドをフッ酸溶液で処理し、当
該ロッドの表面を除く工程である。これによ
り、OHイオンによる吸収損失あるいはOHイオン
に起因する影響の少ないコア層を形成するための
石英系ガラスロッドを得ることが出来る。用いる
フッ酸溶液は水溶液で十分であり、その濃度は、

規定するものではないが溶液の濃酸性、処理操
作性、処理効率などの点で10〜50重量%、な
かんづく20〜30重量%が適当である。処理操作
は、フッ酸溶液中に当該ロッドを浸漬する方式が
作業性、除去層の制御性などの点で有利である。
この処理により除去する当該ロッドの表面厚さは、
30〜150μm、なかんづく50〜100μmで十分
である。この処理の対象となる石英系ガラスロ
ッドは、気相軸付け方式で作製されたものであり、
これは純石英ガラスよりなつていてもよいし、屈
折率を変化させるために1種又は2種以上のドー
パントを含有するものであつてもよい。そのドー
パントとしては、例えばP₂O₅、GeO₂、TeO₂、Sb₂O₃、
TiO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Bi₂O₃、Fなどをあ
げることが出来る。また、前記ロッドは、最終目
的物の光ファイバにおけるコアとなる部分のみか
らなるものであつてもよいし、その外周にクラ
ッド層となる部分を有するものであつてもよい。さ
らに、ステップ型光ファイバを与えるものであつ
てもよいし、グレーデッド型光ファイバを与える

ものであつてもよい。加えて、前記ロッドは、その径が大きい場合フッ酸溶液で処理するに先立つて、気相軸付け方式で作製したものを加熱下に2.5~2.5倍径に延伸したものであつてもよい。延伸してその径を8~10 μ と細くしたもの、またはその1~3工程における作業を容易化し、ひいては良好な光ファイバ用材を能率的に製造できる利便を有している。フッ酸溶液で処理して得た処理ロッドは、純水洗浄、超音波洗浄など公知の方式で洗浄されたのち、次の第2工程におかれる。

(第 2 工程)

第2工程は、第1工程で得た処理ロッドを、内付け化学的気相成長方式で形成したドーパント含有石英ガラス管を内壁に有する石英系ガラスチューブ内に装てんし、当該ロッドとチューブとの間に形成される二酸化不活性ガスを供給しつつ加熱して当該ロッドとチューブの両面層部を定性処理する工程である。この定性処理により、その界面に放散損失や放散損失の原因となる気泡などの欠陥をほとんど既存させずに、当該ロッドとチューブ

プを融着一体化することが可能になる。この工程
 において処理ロッドを煮てんするために用いる石
 英系ガラスチューブは、その内壁に内付け化学的
 気相比重方式で形成されたドーパント含有石英ガ
 ラス層を有するものである。そのドーパントとし
 ては、上記した石英系ガラスロッドにおける割合
 と同様のものであることが出来る（特公昭51
 -23185号公報、特開昭50-120352
 号公報、特開昭52-35654号公報など）。
 当該チューブは、実質的に最終目的物である光フ
 ァイバにおけるクラッド層となるものであつてもよ
 いし、アポート層あるいはクラッド層とアポート
 層との両方となるものであつてもよい。したがつ
 て、上記したロッドとチューブとを適当に組合せ
 て部分的に屈折率勾配を有するセディファイドス
 テップ型の光ファイバを与える母材とすることも
 可能である。なお、当該チューブは、フッ酸腐蝕、
 減水、超音波などの相互な洗浄手段で処理し、天
 面を磨削にして用いることが好ましい。

また、この工程において用いる不活性ガスとし

ては、酸素ガス又はヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガスのような惰ガスをあげることができ
る。

変性処理は、その温度が高過ぎると十分に変性されないし、高過ぎると当該ナユープやロッドが軟化変形したり、含有するドーパントが揮散したり、含有ドーパントの分布状態が変化したりするので好ましくない。適当な変性処理温度は、当該ナユープの外周面に基づいて1000~1900℃、なかんづく1200~1400℃である。その加熱方式については、特に限定はなく、例えば当該ロッドとナユープを軸回転させながら、健全系バーナドを用いてその加熱源を当該ナユープの軸方向にゆつくりと往復ないし反復移動させる加熱源移動方式などをあげることができ、この場合、加熱源の移動速度は、10~500 mm/分、なかんづく50~300 mm/分が適当であり、当該ロッドとナユープの回転速度は、10~100 r. p. m. が適当である。この条件内であれば、ほとんどの場合に当該ロッドとナユープの内周方向にわたり均一

温度に加熱することが出来る。

温度に加熱することによって、
本発明において変性処置とは、当該ロッドとナ
ューブの間隙に不活性ガスを供給し、その供給下
に当該ロッドとナューブを外部より加熱し、融融
着部であるロッドの表面かもし基層及びナューブ
の内側に、これらを融着一体化する際良好な融着
界面が形成されるように変化を与えることをいう。
しかし、その変化の内容については十分に説明さ
れていない。本発明者らは、その変化を下記のよ
うに考えている。すなわち、温度、ガス、ガス圧
及びロッド又はナューブ内の、炭素その表面部の
ドーパントが相互作用して、被融着部の軟質化、
表面積区域低下あるいはロッド及びナューブの被融
着部の同質化が起り（変性）、各被融着部の物理
的かもし化学的親和性が増大する結果、融着一
体化に際して良好な界面が形成され、放射損失、散
乱損失の原因となる欠陥が生じないものと考えら
れる。

変性処理は、当エロッド及びチューブのごく全面を変性するのみで十分に効果がある。処置所

特開昭60-33225(4)

昇降時間は、不活性ガスの圧力、流速などによつて決定され、圧力が高いほど、流速が多いほど短い傾向にある。その圧力が500～1000 mm/Hg、流速が50～2000 ml/分の下で上記した加熱移動方式を適用した場合、通常1～20回程で上記した移動速度の範囲内で往復移動させることにより、定性処理を行うことができる。定性処理が終ると、次の第3工程に移る。

(第3工程)

第3工程は、定性処理された当量ロッドとナチューブとを加熱して融着一体化させ、光ファイバ母材の形成とする工程である。本発明においてこの工程は、公知の方式により進めることができる。例えば、当量ロッドとナチューブを両者の中心軸が一致するように配向し、同期回転させながら酸水素パーナなどを用いて、当量ナチューブを1900～2300℃程度に加熱し、熱と炎圧でナチューブを破し、両者を融合密着せしめて一体化することにより行うことができる。

得られた光ファイバ母材からは、直径にした

がつて光ファイバを作製することができる。すなわち、例えば当該母材を電気炉などを用いて約2000℃程度に加熱し、10～100 m/分ほどの速度で繰引きし、外径50～200 μmほどの光ファイバとする。

V 発明の利点

本発明によれば、フッ酸溶液で処理して得たOHイオンによる吸収損失のきわめて少ない石英系ガラスロッドを、表面欠陥のほとんどない状態に石英系ガラスナチューブで融着被覆することができる。そして、得られた母材よりOHイオンによる吸収損失、気泡、異物等による散射損失、散乱損失の著しく少ない光ファイバを得ることができる。したがって、損失が1.3 dB/m及びその付近の光を伝送するファイバを得るための方法として好適である。

VI 実施例、比較例

参考例1

(VAD法によるブレード型ロッドの作製)

同心五重管パーナを用い、中心部の第1層よりSiCl₄:150 ml/分、GeCl₄:20 ml/分、POCl₃:5 ml/分

Ar:500 ml/分、第2層よりSiCl₄:50 ml/分、Ar:200 ml/分、中間の第3層よりH₂:4 l/分、第4層よりAr:1 l/分そして最外層の第5層よりO₂:6 l/分の条件で原料ガスを供給し、大気加水分解反応方式により生成させたエートを経由の先端に堆積成長させて、直径60 mm、長さ200 mmの多孔質母材を調製した。

ついで、電気炉を用いて前記の多孔質母材を、酸水素として塩素ガスを2モル%含有するヘリウムガスを約10 l/分の割合で供給しながら1600℃に加熱し、200 mm/時間の速度で旋回して透明ガラス体とし、ドーパントとしてGeを含有する直径20 mm、長さ100 mm、屈折率(n_D^{25})1.465のブレード型石英系ガラスロッドを得た。

参考例2

(VAD法による類似ステップ型ロッドの作製)

第1層よりSiCl₄:200 ml/分、GeCl₄:20 ml/分、POCl₃:5 ml/分、Ar:500 ml/分、第2層よりAr:200 ml/分、第3層よりH₂:4 l/分、第4層よりAr:1 l/分、第5層よりO₂:6 l/分の条件で原料ガスを供給し

たほかは参考例1と同様にしてGe(ドーパント)を含有する直径18 mm、長さ100 mm、屈折率(n_D^{25})1.465の類似ステップ型石英系ガラスロッドを得た。

参考例3

(内付CVD法でナチューブの作製)

外径20 mm、厚さ1.5 mm、屈折率(n_D^{25})1.452の石英ガラスナチューブ内に、O₂(800 ml/分)、CCl₄F₄(200 ml/分)を供給し、酸水素パーナを150 mm/分の割合で移動させながら該ナチューブを1200℃に加熱し、その内面を予熱処理したのち、ナチューブ内に、SiCl₄:240 ml/分、SiF₄:30 ml/分、GeCl₄:30 ml/分、POCl₃:14 ml/分及びO₂:1000 ml/分の条件で各原料ガスを供給し、酸水素パーナを150 mm/分の割合で移動させつつ1800℃に加熱し、化学的気相沈着方式によるGe、F、Pをドーパントとして含有し、屈折率(n_D^{25})1.450、長さ1.6 mの内付CVD法を有する石英系ガラスナチューブを得た。

参考例4

特開昭60- 33225 (5)

原料ガスとしてSiCl₄ (240ml/分)、BF₃ (150ml/分)を用い、加熱温度を1500℃としたほかは参考例3と同様にしてB、Fをドーパントとして合利し、屈折率(n_D) 1.440、厚さ16mmの内付CVD層を有する石英系ガラスチューブを得た。

実施例1

参考例1と同様にして得たグレーデッド型ロッドを酸水素パーナで約2000℃に加熱し、これを延伸して直径が10mm (0.5倍径)のロッドとしたのち、これを25重量%フッ酸水溶液(室温)中に2時間浸漬し、その浸漬後50μmを除去した。

次にこの処理ロッドを参考例3と同様にして得たチューブ内に同心的に装てんし、ロッドとチューブを80 r. p. m.で同期的に軸回転させながら、酸蒸気(室温で760mmHg)を900ml/分の流量でロッドとチューブとの間に形成された空間に連続供給するとともに、酸水素パーナを150mm/分の速度でチューブに平行に5回反復移動させて外部よりチューブとロッドを加熱し、定性処理を行なった。

なお、定性処理温度は、チューブ外表面において1600℃(赤外線温度計)であった。

ついで、定性処理後直ちにロッドとの同期回転を続けるチューブを酸水素パーナを用いて約2200℃に加熱して焼し、ロッドとチューブとを融着一体化させて外径13mm (コア部10mm)の一次芯材を得、これを石英パイプで被覆して外径25mmの光ファイバ芯材を得た。

この芯材を張込みにより2100℃に加熱しながら40m/分の速度で繰引きし、コア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバとした。

得られた光ファイバの損失特性は、次のとおりであった。なお、散乱損失係数に表す係数による損失特性曲線における波長0.7~1.1μm間の直線領域を波長無限大にまで外挿して得たものであり、波長に依存しない損失値(放射損失、散乱損失)として評価される。また、波長0.35μmの光の損失値(dB/km)はほとんどそのまゝの値がコア部におけるOH基含量(ppm)として評価すること

ができる。

この結果より、OHイオンによる吸収損失、気泡、異物等による放射損失、散乱損失が著しく少ないことがわかる。

比較例1

フッ酸溶液で処理しないほかは実施例1と同様にして、コア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。この結果より、OHイオンによる吸収損失の多いことがわかる。

比較例2

フッ酸溶液でロッドを表面洗浄(浸漬時間10秒、除去層の厚さ3μm以下)したほかは、実施例1と同様にしてコア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。

比較例3

定性処理を施さないほかは実施例1と同様にしてコア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次の

とおりであった。この結果より、散乱損失、放射損失の多いことがわかる。

実施例2

フッ酸溶液による除去層を150μmとしたほかは実施例1と同様にして、コア径50μm、クラッド層10μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。

実施例3

ロッドを延伸処理せず、外径28mm、肉厚1.5mm、内付CVD層1.5mmのチューブを用いたほかは実施例1と同様の条件でコア径100μm、クラッド層8μm、外径150μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。

比較例4

内径にCVD層を有しないチューブを用いたほかは実施例1と同様にして、コア径50μm、外径125μmの光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。

実施例4

参考例2の類似ステップ型ロッドを0.56倍径

特開昭60- 33225 (6)

(直径10mm)に延伸して用いたほかは実施例1と同様にし、コア径50 μ m、クラッド層10 μ m、外径125 μ mの光ファイバを得た。その損失特性を表に示した。

実施例5

変性処理をヘリウムガス(1000cc/分)、1800℃で行ったほかは実施例1と同様にして、同一寸法の光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。

実施例6

実施例4で得たチューブを用い、変性処理をアルゴンガス(800cc/分)、1200℃で行ったほかは実施例1と同じ条件で同一寸法の光ファイバを得た。その損失特性は次のとおりであった。

(以下空白)

	コア除去 による 損失値 (dB)	変性 ガス	変性 温度 (℃)	光ファイバの損失特性			
				0.85 μ m (dB/km)	0.95 μ m (dB/km)	1.30 μ m (dB/km)	全 損失値
1	50	O ₂	1800	24	17	07	04
2	150	O ₂	1800	28	20	08	07
3	50	O ₂	1600	30	20	08	09
4	50	O ₂	1600	25	21	08	05
5	50	He	1800	24	17	07	05
6	50	Ar	1200	25	19	08	04
7	—	O ₂	1800	25	47	10以上	04
8	3以下	O ₂	1800	24	48	10以上	05
9	50	—	—	45	38	10以上	23
10	50	O ₂	1600	48	40	10以上	30